Beiträge

zur

Kenntnis der Brenzkatechinessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

H. Ludewig aus **Grumbach.**

Dresden 1899.
Lehmannsche Buchdruckerei.

Beiträge

zur

Kenntnis der Brenzkatechinessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

H. Ludewig aus **Grumbach.**

Dresden 1899.
Lehmannsche Buchdruckerei.

Referent:

Herr Professor ***Dr. Michaelis.***

Substituierte Essigsäuren, die durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Alkoholate erhalten werden, sind in grosser Anzahl bekannt. Heintz[1]) der als erster diese Reaktion studierte, erhielt durch Erhitzen von Natriummethylat, — Äthylat und Phenylat mit Monochloressigsäure auf 150° Methoxylessigsäure, Äthoxylessigsäure und Phenoxylessigsäure. Wenige Jahre später untersuchten Erlenmeyer und Lisenko[2]) die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Merkaptide und gelangten so zu den Alkylsulfoxyessigsäuren. Auch die Dichloressigsäure wurde in den Bereich derartiger Untersuchungen gezogen; so erhielt Schreiber[3]), indem er Dichloressigsäure mit Natriumäthylat erhitzte, die Diäthylglyoxylsäure, und Auwers und Haymann[4]) stellten durch Einwirkung von Dichloressigsäure auf Phenolnatrium die Diphenglyoxylsäure dar. Giacosa[5]) war der erste, der die Darstellung des Natriumalkoholats umging, indem er zu einer Schmelze von Phenol und Monochloressigsäure Natronlauge vom spezifischen Gewichte 1,3 zutropfen liess; er erhielt so die schon von Heintz dargestellte und von Fritzsche[6]) eingehend untersuchte Phenyloxylessigsäure. Er dehnte auch die Reaktion auf mehrwertige Phenole aus und erhielt durch Ver-

---

[1]) Journal 1859; 358.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1862; 134.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1870; 167.
[4]) Berl. Ber. 27; 2796.
[5]) Journ. f. Chem. 19; 396.
[6]) Journ. f. Chem. 20; 267.

setzen einer Schmelze von Pyrogallol und Monochloressigsäure mit Natronlauge die Pyrogalloltriglycolsäure. Im Laufe der letzten Jahre ist diese Reaktion auf die verschiedensten Phenole und substituirten Phenole ausgedehnt worden, und auch die Chloressigsäure wurde verschiedentlich durch ähnliche verwandte Körper ersetzt. So fand Hantzsch [1]) durch Einwirkung von Chloracetessigester auf Phenolnatrium eine Synthese des β-Methylcumarons, das durch Kochen mit Natronlauge Phenoxylessigsäure liefert; Cutulo erhielt durch Erwärmen von Guajacol, Monochloressigsäure und Natronlauge die Guajacoxylessigsäure, und Pomeranz [2]) bekam durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenolnatrium mit Monochloracetal auf 200° einen Körper von der Zusammensetzung

$$C_6H_5OCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das Hydrat des Phenoxylacetaldehyds giebt.

Im Jahre 1897 brachte die Berliner Firma Majert und Ebers ein Präparat in den Handel, das sie Guajacetin nennen, und das das Natriumsalz der Brenzkatechinessigsäure oder o-Oxyphenoxyessigsäure ist. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. v. Meyer unternahm ich es, das Verhalten dieser neuen Säure zu studieren.

Die Darstellung der Brenzkatechinessigsäure, die durch mehrere Patente geschützt ist, geschieht analog der aller anderen ähnlich substituierten Oxyessigsäuren, durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Brenzkatechin bei Anwesenheit von Alkali.

Patent 87336 sagt hierüber:

---

[1]) Berl. Ber. 19; 1296.
[2]) Berl. Ber. 28 R. 295.

8,25 kg Chloressigsäure und 11 kg Brenzkatechin werden in 45 l Wasser gelöst. In die am aufsteigenden Kühler kochende Lösung lässt man ganz allmählich eine Lösung von 8 kg NaOH in 20 l Wasser oder eine entsprechende Menge Sodalösung einfliessen und erhält die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis sie neutral reagiert. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von Krystallen von brenzkatechinessigsaurem Natrium. Man saugt ab und reinigt das Salz durch Umkrystallisieren aus Wasser. Die Säure krystallisiert aus Wasser in weissen Nadeln, die bei 131 ° schmelzen. Hierbei, rascher aber durch höheres Erhitzen, geht sie in ihr Lakton $C_6H_4\begin{matrix}OCH_2\\|\\OCO\end{matrix}$ über.

Patent 87668 stellt fest, dass die Säure auch in der Weise dargestellt werden kann, dass man ein Alkalisalz eines Säureesters des Brenzkatechins, z. B. Monobenzolsulfonbrenzkatechinnatrium, mit chloressigsaurem Natrium behandelt und aus dem erhaltenen Produkt die Benzolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkalilösung abspaltet. An Stelle des Benzolsulfonesters kann man auch die Äther vom Typus der Monacet- oder Monobenzoxylester des Brenzkatechins verwenden.

$$C_6H_4\begin{matrix}ONa\\OSO_2C_6H_5\end{matrix} + ClCH_2COONa = C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COONa\\OSO_2C_6H_5\end{matrix} + NaCl$$

$$C_6H_5\begin{matrix}OCH_2COONa\\OSO_2C_6H_5\end{matrix} + 2\,NaOH = C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COONa\\HO\end{matrix} + C_6H_5SO_3Na.$$

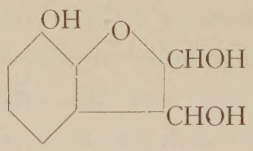
Nach Patent 87669 wird erst in derselben Art und Weise die bei 183 ° schmelzende Brenzkatechindiacetsäure dargestellt, die durch vierstündiges Erhitzen mit Natronlauge auf 160 bis 170 ° unter Druck in die Monacetsäure übergeführt wird.

In Patent 89593 wird angegeben, dass man die Brenzkatechinessigsäure dadurch reinigen kann, dass man sie in ihr Lakton überführt, dieses durch gespannten Dampf übertreibt und es dann durch anhaltendes Kochen mit Wasser am Rückflusskühler wieder in die Säure zurück verwandelt.

Die Darstellung der Säure geschieht am besten nach Patent 87336, das ganz befriedigende Ausbeute liefert.

In neuerer Zeit ist die Säure von Moureu [1]) durch Kochen von Methandibrenzkatechin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Es entsteht dabei Brenzkatechin und o-Oxyphenoxyessigsäure vom Schp. 131 °, die sich mit der aus Brenzkatechinnatrium und Monochloressigsäure hergestellten Säure identisch erwies.

Ebenso glaubt Moureu, dass ein von Hesse [2]) durch mehrstündiges Kochen von 1. 2-Phenylendiäthyl-o-glyoxal mit verdünnter Schwefelsäure erhaltener Körper mit der o-oxyphenyl-oxyessigsäure identisch sei, während Hesse ihn für

1. 2. 6 Trioxyhydrocumaron 

hält.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung und einige andere Eigenschaften stimmen zwar mit denen der Brenzkatechinessigsäure überein, doch kann aus den Angaben Hesses kein sicherer Schluss gezogen werden; aus später anzuführenden Gründen bezweifele ich jedoch stark, dass die Ansicht Moureus richtig ist.

Die Brenzkatechinessigsäure ist eine starke Säure, die Lakmus intensiv rötet und Kohlensäure mit Leichtigkeit aus

---

[1]) Centralblatt 1898, Nr. 10.

[2]) Berl. Ber. 31; 598.

ihren Verbindungen austreibt. Sie besitzt einen salzig bitteren Geschmack und ist mit Wasserdämpfen nur in ganz geringem Maasse flüchtig. In Alkohol, Äther und heissem Wasser ist sie leicht löslich, schwer löslich ist sie in kaltem Wasser, Benzol und Eisessig, während sie sich in Ligroin, Petroläther und Chloroform fast gar nicht löst. Aus Äther erhält man die Säure in derben Prismen; aus Wasser krystallisieren, wenn ganz reines Material vorliegt, feine rhombische Blättchen, die bei 131 ° schmelzen. Enthält die Säure geringe Verunreinigungen, so bekommt man beim Umkrystallisieren aus Wasser weisse Prismen, deren Schmelzpunkt oft ziemlich stark herabgedrückt ist. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die durch Zusatz von Natriumkarbonat verschwindet.

Die Brenzkatechinessigsäure ist eine sehr beständige Säure, die durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Kalilauge nicht zersetzt wird, auch konnte beim Erhitzen derselben mit konzentrierter Salzsäure auf 200 ° im Einschlussrohr keine Veränderung konstatiert werden. Erst beim Erhitzen mit Kalilauge auf höhere Temperatur trat Zersetzung ein, wie folgender Versuch zeigt.

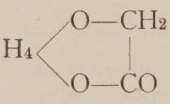
Es wurde Brenzkatechinessigsäure mit sehr konzentrierter Kalilauge im Einschlussrohr mehrere Stunden lang auf 200 ° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das stark gebräunt erschien, wurde in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert. Nachdem von der aus dem Rohre stammenden Kieselsäure, die sich in bedeutender Menge ausgeschieden hatte, abfiltriert war, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieben Krystalle zurück, die bei 120 ° schmolzen. Die alkoholische Lösung derselben gab mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die durch Zusatz von Natriumkarbonat in eine bordeauxrote überging, was auf Anwesenheit

von Brenzkatechin hindeutete. Um sicher nachzuweisen, dass sich Brenzkatechin gebildet hatte, wurden die Krystalle längere Zeit mit kaltem Wasser behandelt, wobei ein Teil in Lösung ging, während eine ziemlich bedeutende Menge ungelöst blieb. Der Rückstand schmolz bei 128 ° und seine Lösung gab die charakteristischen Farbreaktionen der Brenzkatechinessigsäure auf Zusatz von Eisenchlorid.

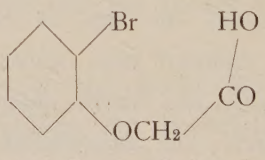
Der wässrige Auszug gab jetzt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die bei Zusatz von Natriumkarbonat in rot überging. Schüttelt man mit Äther aus, so erhält man beim Verdunsten farblose Krystalle, die bei etwa 100 ° schmelzen und alle charakteristischen Reaktionen des Brenzkatechins, z. B. den weissen Niederschlag mit Bleiacetat, Reduktion von Silberlösung, zeigen.

Leichter wird die Säure durch Behandeln mit schmelzendem Kali zersetzt, doch bedarf es auch hier ziemlich langer Einwirkung, ehe die Spaltung vollständig ist.

Wie schon oben erwähnt, schmilzt die Brenzkatechinessigsäure bei 131 °. Hierbei, schneller beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, geht sie unter Wasserabgabe in das schon in Patent 87336 erwähnte und in Patent 89593 näher beschriebene

Lakton C_6H_4 

über, das Auwers und Haymann [1]) vergebens aus der von ihnen dargestellten

o-Bromphenoxylessigsäure 

durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu erhalten suchten.

[1]) Berl. Ber. 27; 2799.

Dieses Lakton ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, heissem Benzol und Ligroin. Aus Äther krystallisiert es in derben Prismen, aus Ligroin erhält man ebenfalls Prismen, die meist zu grösseren kompakten Aggregaten vereinigt sind.

Es schmilzt bei 54 ° und siedet unzersetzt bei 242 °. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und scheidet sich aus dem Destillat in weissen Tröpfchen ab, die bald erstarren. Es besitzt einen nicht unangenehmen, an Cumarin erinnernden Geruch. Beim Behandeln mit Alkalien bildet es die Salze der Brenzkatechinessigsäure und geht schon beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler allmählich in die Säure über.

Salze der Brenzkatechinessigsäure.

Die Salze der Brenzkatechinessigsäure kann man leicht darstellen durch Einwirkung der entsprechenden Karbonate auf die heisse wässrige Lösung der Säure oder durch Umsetzung des leicht löslichen Ammonsalzes mit Metallsalzen.

Kaliumsalz

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2\\OH\end{matrix}COOK$$

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Pottasche neutralisiert und dann eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wurde aus Wasser umkrystallisiert, wodurch es in farblosen, dünnen Prismen erhalten wurde, die zu sternförmigen Aggregaten vereinigt waren. Es ist in Wasser leicht löslich.

Bei länger andauerndem Trocknen bei 120° tritt kein Verlust ein, es gaben 0,3821 g Substanz 0,1603 g K_2SO_4, entsprechend 18,83 % K.

Berechnet für $C_8H_7O_4K$	Gefunden
18,93 % K	18,83 % K.

Natriumsalz

$$C_6H_4{}^{OCH_2COONa}_{OH} + H_2O$$

Dieses Salz, das unter dem Namen Guajacetin in den Handel gebracht wird, wird bei der Darstellung der Brenzkatechinessigsäure nach Patent 87336 als Zwischenprodukt gewonnen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus heissem Wasser, in dem es sich leicht löst, in quadratischen Kryställchen, die an der Luft langsam verwittern. Bei Temperaturen über 300° wird es zersetzt.

0,4957 g des Salzes verloren beim Trocknen bei 120° 0,0786 g H_2O, entsprechend 15,86 % H_2O.

Der Körper $C_8H_7O_4Na + H_2O$ enthält 15,93 % H_2O.

0,4171 g des getrockneten Salzes gaben 0,1553 g Na_2SO_4, entsprechend 12,07 % Na.

Berechnet für $C_8H_7O_4Na$:	Gefunden
12,10 % Na	12,07 % Na.

Kalksalz

$$\left(C_6H_4{}^{OCH_2COO}_{OH}\right)_2Ca$$

Dieses Salz wurde durch Neutralisieren der heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat hergestellt und aus Wasser umkrystallisiert. Es wurde in kleinen farb-

losen Prismen erhalten, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

0,5315 g gaben 0,1830 g $CaSO_4$, entsprechend 10,12 % Ca.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_8Ca$:	Gefunden:
10,69 % Ca	10,12 % Ca.

Barytsalz

$$\left(C_6H_4{}^{OCH_2COO}_{OH}\right)_2Ba + H_2O$$

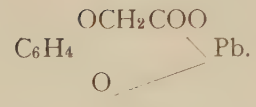
Das Bariumsalz, ebenso dargestellt, wie das Kalksalz, ist in Wasser noch schwerer löslich, als letzteres. Es krystallisiert daraus in kleinen quadratischen Krystallen, die sich gewöhnlich zu korallenförmig gestalteten Gebilden vereinigen, und die, wie die Analyse ergab, 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

0,2253 g verloren 0,0080 g H_2O und gaben 0,1066 g $BaSO_4$, entsprechend 3,56 % H_2O und 27,82 % Ba.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_8Ba + H_2O$:	Gefunden:
3,68 % H_2O	3,56 % H_2O
28,02 % Ba	27,82 % Ba.

Bei sehr langsamem Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung erhielt ich einmal glänzende zolllange Nadeln, die leider, an der Luft liegend, am nächsten Morgen zerfallen waren, und die vielleicht mehr Krystallwasser enthalten hatten. Es gelang mir aber nicht, nochmals grössere Mengen davon zu erhalten, so dass keine Wasserbestimmung gemacht werden konnte.

Bleisalz



Versetzt man die Lösung von brenzkatechinessigsaurem Ammon mit Bleiacetat, so erhält man einen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und bei hohen Temperaturen sich zersetzt, ohne zu schmelzen.

0,5637 g gaben 0,4531 g $PbSO_4$, entsprechend 54,90 % Pb.

Berechnet für $C_8H_6O_4Pb$:	Gefunden:
55,38 % Pb	54,90 % Pb.

Durch Versetzen einer Lösung von Ammonsalz mit Silbernitrat erhält man einen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und sich beim Stehen am Lichte, schneller durch Kochen mit Wasser unter Schwarzwerden zersetzt. Mit Eisenchlorid giebt das Ammonsalz einen blauen Niederschlag, dessen Farbe beim Erhitzen in Schwarz übergeht. Mit Kupferlösung wurde kein Niederschlag erhalten.

Methylester der Brenzkatechinessigsäure.

Versetzt man eine Lösung von Brenzkatechinessigsäure in Methylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure und erhält es dann einige Zeit im Sieden, so scheidet sich beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser ein Öl aus, das mit Äther ausgezogen wurde. Beim Verdunsten des Äthers blieben weisse Nadeln vom Fp 59 ° zurück. Das Produkt ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Es wurde mehrere Mal aus Ligroin umkrystallisiert

und so in langen verfilzten Nadeln erhalten, die ebenfalls bei 59° schmolzen. Bringt man eine Probe dieses Produktes in den Exsiccator, so wird es mit der Zeit flüssig, ebenso bleibt der geschmolzene Körper flüssig, wenn man ihn im Exsiccator abkühlen lässt. An der Luft dagegen überzieht sich das verflüssigte Produkt schnell mit einer festen Haut und geht beim Umrühren nach und nach wieder in eine feste, bei 59° schmelzende Masse über. Es wurde zunächst das geschmolzene Produkt untersucht.

0,3052 g gaben 0,6606 g CO_2 und 0,1355 g H_2O, entsprechend 59,03 % CO_2 und 4,93 % H.

Berechnet für $C_6H_4{OCH_2\ COOCH_3 \atop OH}$:	Gefunden:
59,34 % C	59,03 % C
4,49 % H	4,93 % H

Das flüssige Produkt ist also der Methylester der Brenzkatechinessigsäure. Er ist eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von nicht gerade unangenehmem Geruche, der beim Erwärmen hauptsächlich hervortritt. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, ist stark hygroskopisch und geht durch Wasseraufnahme in einen festen Körper über.

Die Analyse des festen Körpers gab keine übereinstimmenden Resultate. Beim Trocknen durch Erwärmen auf etwa 100° wurden für den Wassergehalt Werte gefunden, die auf etwas mehr als 1 Molekül Wasser hindeuteten; dies hat seinen Grund darin, dass der Ester mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und auch schon für sich beim Erwärmen auf 100° an Gewicht verliert.

Es verloren 0,3864 g der lufttrockenen Substanz 0,0435 g H_2O, entsprechend 11,26 % H_2O; der Körper $C_6H_4{}^{OCH_2COOCH_3}_{OH} + H_2O$ enthält 9 % H_2O.

Die Verbrennung wieder ergab Werte, die auf mehr als $^1/_2$ und weniger als 1 Molekül Wasser hindeuteten, die aber auch untereinander schlecht übereinstimmten. Jedenfalls wird der Wassergehalt des Körpers mit dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft wechseln.

Einigermassen merkwürdig muss es erscheinen, dass ein Körper aus Ligroin mit Krystallwasser krystallisiert; doch muss dazu bemerkt werden, dass das zum Umkrystallisieren benutzte Ligroin vorher nicht sorgfältig getrocknet war, und dass eine Krystallisation nur erfolgte, wenn die Lösung mit der freien Luft in Berührung war, dass sich dagegen im Exsiccator keine Krystalle ausschieden. Wurde die Lösung des trockenen Esters in trockenem Ligroin im Exsiccator eingedunstet, so blieb ein Öl zurück.

Aethylester

$$C_6H_4{}^{OCH_2COOC_2H_5}_{OH}$$

Der Äthylester der Brenzkatechinessigsäure wurde in derselben Weise dargestellt, wie der Methylester, indem eine mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung der Säure längere Zeit im Sieden erhalten und dann in Wasser gegossen wurde. Es schied sich ein Öl ab, das mit Äther ausgezogen wurde. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein weisser Körper zurück, der aus Ligroin in weissen Täfelchen vom Fp. 53° krystallisierte. Diese wurden bei 90° getrocknet und analysiert.

Es gaben:

0,2953 g Substanz 0,6628 g CO_2 und 0,1591 g H_2O, entsprechend 61,21 % C und 5,99 % H.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C 61,22 %	61,21 %
H 6,12 %	5,99 %

Der Äthylester ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumkarbonat verschwindet, mit Wasserdämpfen ist er kaum flüchtig. Unterwirft man den Ester der Destillation, so geht bei etwa 237 ° ein Körper über, der sich als das oben beschriebene Lakton erweist, das durch Abspaltung von Alkohol gebildet worden ist.

Acetylprodukt

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COOH\\OCOCH_3\end{matrix}$$

Kocht man die Brenzkatechinessigsäure einige Zeit mit Acetylchlorid, so erhält man nach dem Verdunsten des überschüssigen Säurechlorids eine weisse Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus Benzol bekommt man kleine weisse Nädelchen, die bei 110 ° schmelzen. Dasselbe Produkt erhält man durch Erhitzen von Brenzkatechinessigsäure mit Essigsäureanhydrid.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1922 g lieferten 0,4030 g CO_2 und 0,0845 g H_2O, entsprechend 57,19 % C und 4,88 % H.

Der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ enthält:	Gefunden:
57,14 % C	57,19 % C
4,76 % H	4,88 % H

Das Acetylprodukt ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, auch nicht nach längerem Kochen. Erhitzt man den Körper auf Temperaturen, die über 200° liegen, so entweichen saure Dämpfe, die sich als Essigsäure erweisen und es destilliert eine Flüssigkeit, die schnell erstarrt zu dem bei 54° schmelzenden Lakton, das nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COOH\\OCH_3CO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}O—CH_2\\O—CO\end{matrix} + CH_3COOH$$

Diese Umsetzung erfolgt ganz glatt und ohne Bildung irgend welchen Nebenproduktes.

Behandelt man die Brenzkatechinessigsäure mit Phosphortrichlorid, so entweicht viel Salzsäure, und man erhält, statt des erwarteten Säurechlorids, einen chlorfreien Körper, der sich als das Lakton der Brenzkatechinessigsäure erwies.

Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminen auf Brenzkatechinessigsäure und ihr Lakton.

Schon in Patent 89593 ist angegeben, dass das Lakton der Brenzkatechinessigsäure bereits in der Kälte mit Ammoniak das Amid und mit Aminen der aromatischen Reihe die betreffenden Anilide giebt. Da dort keine näheren Angaben über die entstehenden Körper gemacht sind, habe ich diese Reaktionen näher untersucht und führe die Ergebnisse hier an, da gerade die dabei sich bildenden Produkte sich sehr gut zum Nachweis der Brenzkatechinessigsäure und ihres Laktons eignen.

Brenzkatechinessigsaures Ammon.

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COONH_4\\OH\end{matrix}$$

Neutralisiert man eine wässrige Ammonlösung mit Brenzkatechinessigsäure, so erhält man beim Eindampfen der Lösung rötlich glänzende Kryställchen, die auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser nicht farblos werden.

0,0862 g des bei 110° getrockneten Körpers gaben 5,8 ccm N bei 12° C und 744 mm entsprechend 7,82 % N.

Der Körper $C_8H_{11}O_4N$ enthält:	Gefunden:
7,57 % N	7,82 % N.

Das Ammonsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, schwer löslich in Äther und unlöslich in Benzol, Ligroin und Petroläther. Es schmilzt bei 186° unter Aufschäumen und geht dabei in das sogleich zu beschreibende Amid über.

Brenzkatechinacetamid

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONH_2\\OH\end{matrix}$$

Leitet man in eine ätherische Lösung des Laktons der Brenzkatechinessigsäure trockenes Ammoniak ein, so entsteht ein weisser Niederschlag, der löslich ist in Alkohol und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. Krystallisiert man das Produkt aus verdünntem Alkohol um, so erhält man farblose, derbe Prismen, die bei 108° schmelzen, und dabei in einen Körper übergehen, der aus Benzol umkrystallisiert, den Fp. 130° besitzt. Dieser Übergang findet auch schon durch Erhitzen auf 100° oder durch einige Tage währendes Trocknen im Exsiccator statt.

Bei der Analyse gaben:

0,195 g der getrockneten Substanz 0,4113 g CO_2 und 0,0958 g H_2O, entsprechend 57,49 % C und 5,45 % H. 0,1808 g gaben 13,5 ccm N bei 12° C und 744 mm.

Der Körper $C_6H_4{}^{OCH_2CONH_2}_{OH}$

enthält:		Gefunden:	
C	57,48 %	57,49 %	——
H	5,38 %	5,45 %	——
N	8,38 %	——	8,67 %

Beim Trocknen im Exsiccator verloren 0,2302 g der bei 108° schmelzenden Krystalle 0,0231 g, was einem Verluste von 10,03 % entspricht.

Der Körper $C_8H_9O_3 + H_2O$

enthält:	Gefunden:
9,73 % H_2O	10,03 % H_2O.

Die aus verdünntem Alkohol erhaltenen und bei 108° schmelzenden Prismen sind demnach das mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisierte Amid der Brenzkatechinessigsäure, das wasserfreie Amid schmilzt bei 130°.

Wie schon oben erwähnt, lässt sich das Amid leicht auch durch Erhitzen aus dem Ammonsalz darstellen, auch durch Behandeln des Methylesters mit alkoholischem Ammon ist es leicht zu erhalten.

Beim Kochen mit Alkalien bilden sich unter Ammoniakentwickelung die entsprechenden Salze der Brenzkatechinessigsäure.

Brenzkatechinessigsaures Anilin

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COOH_3NC_6H_5\\OH\end{matrix}$$

Versetzt man eine ätherische Lösung der Säure mit der äquivalenten Menge Anilin, so erstarrt die Lösung bald zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Es wurden glänzende Blättchen vom Fp. 125 ° erhalten, die nur schwer rein weiss zu erhalten sind. Sie wurden über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0,2118 g lieferten 12,2 ccm N bei 180 ° und 751 mm, entsprechend einem Gehalte von 5,49 % N.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_4N$:	Gefunden:
5,36 % N	5,49 % N.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit Natronlauge spaltet sie schon in der Kälte Anilin ab, ihre wässrige Lösung zeigt mit Chlorkalk die Anilinreaktion und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. Es liegt also das Anilinsalz der Brenzkatechinessigsäure vor.

Erhitzt man dies längere Zeit über seinen Schmelzpunkt, so spaltet es Wasser ab und geht in das bei 161 ° schmelzende Anilid über.

Brenzkatechinacetanilid

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONHC_6H_5\\OH\end{matrix}$$

Es wird erhalten durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Laktons mit Anilin. Es entsteht dabei ein weisser Krystallbrei, der, abgesaugt und aus Alkohol mehrere Mal

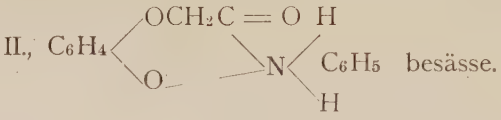
umkrystallisiert, lange, seideglänzende, weisse Nadeln liefert, die bei 161 ° schmelzen und bei 250 ° unzersetzt flüchtig sind. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde der Körper analysiert. Es gaben:

0,2083 g 10,5 ccm N bei 11 ° C und 761 mm, entsprechend 6,02 % N.

Die Verbindung $C_{14}H_{13}O_3N$

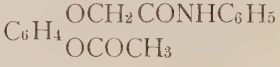
enthält:	Gefunden:
5,76 % N	6,02 % N.

Das Anilid ist löslich in Alkohol, heissem Benzol und Anilin, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. Mit Chlorkalk giebt es die Anilinreaktion nicht und das Anilin wird durch Alkalien erst beim Kochen ausgetrieben. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung keine Farbenreaktion, was vermuten lässt, dass in dem Molekül die Phenolgruppe nicht mehr vorhanden ist, und dass der Körper vielleicht die Konstitution

II.,  besässe.

Um darüber etwas Bestimmtes zu erfahren, wurden einige Derivate dieses Anilids dargestellt.

Acetylprodukt



Das Anilid wurde mit Acetylchlorid erwärmt, es löste sich nach und nach auf, und nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids blieb ein Öl zurück, das bald erstarrte. Die neue Verbindung wurde, aus Benzol umkrystallisiert, in

feinen weissen Nädelchen vom Fp. 105 ° erhalten. Der Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0,2483 g Substanz lieferten 0,6143 g CO_2 und 0,1197 g H_2O, entsprechend 67,47 % C und 5,36 % H. 0,1948 g gaben 9 ccm N bei 19 ° und 754 mm, entsprechend 5,28 % N.

Der Körper $C_{16}H_{15}O_4N$

enthält:	Gefunden:
C 67,35 %	67,47 %
H 5,27 %	5,36 %
N 4,91 %	5,28 %

Wäre der Acetylrest zweimal eingetreten, hätte sich also der Körper $C_{18}H_{17}O_5N$ gebildet, so hätte die Analyse 66,05 % C, 5,20 % H und 4,28 % N ergeben müssen. Es liegt also hier die Monoacetylverbindung des Brenzkatechinacetanilids vor. Sie ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser, mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung keine Färbung, durch Kochen mit Alkalien erhält man die Salze der Brenzkatechinessigsäure.

Benzoylderivat

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONHC_6H_5\\OCOC_6H_5\end{matrix}$$

Die Benzoylierung wurde nach Schotten-Baumann ausgeführt. Das Anilid wurde mit Wasser und Benzoylchlorid gemischt und in die Flüssigkeit nach und nach Soda eingetragen; das Anilid löste sich, und nach einiger Zeit schied sich ein dunkles Öl aus, das beim Erkalten erstarrte. Darauf wurde abgesaugt und der Rückstand, um das nebenbei entstandene benzoësaure Natrium zu entfernen, erst stark mit

kaltem Wasser gewaschen und dann nochmals mit Wasser ausgekocht. Die zurückbleibende, noch immer dunkel gefärbte Masse wurde mehrere Mal aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch lange weisse Nadeln vom Fp. 117° erhalten wurden. Sie sind löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heissem Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,1470 g gaben 0,3922 g CO_2 und 0,0720 g H_2O, entsprechend 72,76 % C und 5,44 % H. 0,1857 g lieferten 6,8 ccm N bei 14° und 754 mm, entsprechend 4,27 % N.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_4N$:		Gefunden:
C	72,62 %	72,76 %
H	4,89 %	5,44 %
N	4,03 %	—— 4,27 %

Diese Werte zeigen, dass auch hier nur ein Wasserstoffatom durch den Benzoylrest ersetzt ist, denn das zweifach benzoylierte Anilid $C_{28}H_{21}O_5N$ würde 74,50 % C und nur 3,10 % N enthalten.

Aus dieser Thatsache, dass in dem Anilid nur 1 Wasserstoffatom besonders leicht sowohl durch den Acetyl- als auch durch den Benzoylrest ersetzt wird, kann wohl mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, dass dem Brenzkatechinacetanilid die Formel

I., $C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONHC_6H_5\\OH\end{matrix}$ zukommt.

Besässe der Körper die früher angeführte Konstitution II., so müssten die beiden am Stickstoff stehenden Wasserstoffatome gleich leicht durch Säurereste ersetzt werden können, es müssten sich also zwei Säurereste leicht in das Molekül einführen lassen.

Auf Formel I. weist auch noch der Umstand hin, dass das Lakton wohl noch mit sekundären Amiden analoge Verbindungen giebt, tertiäre Amide dagegen nicht addiert. Auch ist die Bildung des Anilids aus dem Ammonsalz durch Wasserabspaltung einfacher und ungezwungener zu erklären, wenn man die Formel I. zu Grunde legt, als wenn Formel II angenommen wird.

Dass übrigens das Ausbleiben der Eisenchloridreaktion kein sicherer Beweis der Abwesenheit der Phenolgruppe ist, ist schon verschiedentlich festgestellt worden. So beobachteten Einhorn und Lindenberg, [1]) dass der Brenzkatechinmonokohlensäureäther, der unzweifelhaft die Phenolgruppe besitzt, mit Eisenchlorid eine Farbreaktion nicht zeigt; und auch die später zu beschreibenden Äthylester der verschiedenen Brombrenzkatechinessigsäuren geben damit nur eine äusserst geringe Färbung.

p-Toluidinsalz

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2COOH\,.\,NH_2\,.\,C_6H_4CH_3\\OH\end{matrix}$$

Versetzt man eine ätherische Lösung von Brenzkatechinessigsäure mit einer solchen von p-Toluidin, so scheiden sich schnell schön perlmutterglänzende grosse Blättchen aus, die bei 75 ° schmelzen. Sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, wenig löslich in Äther und unlöslich in Ligroin.

Bei andauerndem Erhitzen gehen sie unter Wasserabspaltung über in das

---

[1]) Inaug.-Diss. München, 1898.

p-Toluidid

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONHC_6H_4CH_3\\OH\end{matrix}$$

Man erhält es auch aus dem Lakton und p-Toluidin durch Zusammenbringen der ätherischen Lösungen. Es krystallisiert aus Alkohol in weissen Blättchen vom Fp. 147 °, die löslich sind in Alkohol und Benzol.

0,2332 g Substanz lieferten 11,5 ccm N bei 18 ° C und 743 mm, entsprechend 5,56 % N.

Die Verbindung $C_{15}H_{15}O_3N$	
enthält:	Gefunden:
5,45 % N	5,56 % N.

Das o-Toluidid wurde nach derselben Methode gewonnen. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin; aus Benzol krystallisiert es in weissen Nädelchen, die bei 105 ° schmelzen; bei 220 ° ist es unzersetzt flüchtig.

0,1798 g gaben 9,1 ccm N bei 18 ° und 738 mm, entsprechend 5,67 % N.

Einwirkung von Monomethylanilin.

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONCH_3C_6H_5\\OH\end{matrix}$$

Zu einer ätherischen Lösung des Laktons wurde die äquivalente Menge Monomethylanilin gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich aus der Lösung grosse farblose, anscheinend rhombische Krystalle ausgeschieden, die bei 95 ° schmelzen. Noch schöner ausgebildet erhält man die Krystalle, wenn man

eine Lösung des Körpers in Benzol mit Ligroin überschichtet und ruhig stehen lässt. Der Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Es gaben:

0,2994 g 14 ccm N bei 12° C und 765 mm, entsprechend 5,57 % N.

Der Körper $C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONCH_3C_6H_5\\OH\end{matrix}$

enthält:	Gefunden:
5,41 % N	5,57 % N.

Das Methylanilid ist löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine schön dunkelblaue Färbung.

Einwirkung von Piperidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONC_5H_{10}\\OH\end{matrix}$$

Beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Laktons mit Piperidin erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark und es schieden sich weisse Krystalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es wurden so grosse farblose tafelförmige Krystalle erhalten vom Fp. 98°, die nach dem Trocknen analysiert wurden.

0,2449 g lieferten 13 ccm N bei 14° und 749 mm, entsprechend 6,13 % N.

Der Körper $C_6H_4\begin{matrix}OCH_2CONC_5H_{10}\\OH\end{matrix}$

enthält:	Gefunden:
5,95 % N	6,13 % N.

Das Piperidid der Brenzkatechinessigsäure ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine schön dunkelblaue Färbung.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, erhält man leicht durch Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf das Lakton der Brenzkatechinessigsäure die entsprechenden Säureamide, beziehentlich Anilide; dagegen gelingt es nicht, durch Einwirkung tertiärer Amine auf das Lakton neue Verbindungen zu erhalten. So trat z. B. das Dimethylanilin weder in ätherischer Lösung mit dem Lakton in Reaktion, noch konnte eine Addition durch Hitze herbeigeführt werden. In beiden Fällen wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien wieder zurückerhalten.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

$$C_6H_4{}^{OCH_2CONHNHC_6H_5}_{OH}$$

Zu einer ätherischen Lösung von Brenzkatechinessigsäure wurde die äquivalente Menge Phenylhydrazin gebracht; es schieden sich weisse Krystalle aus, die abgesaugt wurden. Sie schmolzen bei 95 °, wobei die Masse sich stark bräunte und bald wieder erstarrte, um bei etwa 175 ° zum zweiten Male flüssig zu werden. Der bei 95 ° schmelzende Körper ist überhaupt wenig beständig, er färbt sich beim Stehen bald braun und riecht immer nach freiem Phenylhydrazin; infolgedessen gab auch die Analyse keine brauchbaren Werte.

Sehr beständig dagegen ist das aus dem oben erwähnten Körper durch Wasserabgabe entstehende Phenylhydrazid, das besser durch Versetzen einer ätherischen Lösung

des Laktons der Brenzkatechinessigsäure mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin dargestellt wird. Es scheidet sich schnell eine grosse Menge weisser Krystalle aus, und durch Umkrystallisieren derselben aus Alkohol erhält man weisse, glänzende Blättchen, die bei 191 ° schmelzen.

0,2622 g Substanz gaben 25,0 ccm N bei 11 ° und 740 mm, entsprechend 10,98 % N. 0,1758 g Substanz lieferten 0,4193 g CO_2 und 0,0894 g H_2O, entsprechend 65,05 % C und 5,65 % H.

	Berechnet für $C_6H_4{OCH_2CONHNHC_6H_5 \atop OH}$	Gefunden:
C	65,12 %	—— 65,05 %
H	5,43 %	—— 5,65 %
N	10,85 %	10,98 % ——

Es wirkt also das Phenylhydrazin auf das Lakton genau wie ein primäres Amin ein, indem es durch Addition das

Brenzkatechinessigsäurephenylhydrazid bildet.

Es ist löslich in Alkohol und Benzol, wenig in heissem Chloroform und unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Petroläther.

Durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Brenzkatechinessigsäure hat Mourcu [1]) einen Körper erhalten, der bei 193 ° schmilzt, und der in weissen quadratischen Schuppen krystallisiert. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8O_3C_6H_5N_2H$, er scheint also mit dem oben beschriebenen Phenylhydrazid identisch zu sein.

[1]) Centralblatt 1898. 10.

Hesse [1]) erhielt durch zwölfstündiges Erhitzen seines 1. 2. 6 - Trioxyhydrocumarons, das, wie schon früher erwähnt, Moureu für Brenzkatechinessigsäure hielt, mit Phenylhydrazin auf 100° im Einschlussrohr einen in Äther unlöslichen, stickstofffreien Körper vom Fp. 189°, der aus Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisiert, und dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung zeigt. Die Bildung eines derartigen stickstofffreien Körpers, vor allen Dingen aber der Umstand, dass nach zwölfstündigem Erhitzen noch eine grosse Menge unveränderten Cumarinderivates und Phenylhydrazins im Rohre vorhanden war, spricht gegen eine Identifität dieses Trioxyhydrocumarons mit der o-oxyphenoxyessigsäure; es müsste sich sonst unter jenen Bedingungen auf jeden Fall das oben beschriebene Phenylhydrazid gebildet haben.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzkatechinessigsäure.

Bei der Untersuchung des Brenzkatechinacetanilids versuchte ich durch Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosoderivat desselben zu bekommen. Statt dessen aber erhielt ich einen Körper, der weiter unten beschrieben werden soll, und der sich als ein zweifach nitriertes Produkt des Anilids erwies. Um über diese Reaktion Klarheit zu gewinnen, wurde zunächst das Verhalten von salpetriger Säure der Brenzkatechinessigsäure gegenüber etwas eingehender studiert.

In eine alkoholische Lösung von Brenzkatechinessigsäure wurde trockne, gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, die

[1]) Berl. Ber. 31. 589.

durch Behandeln von arseniger Säure mit konzentrierter Salpetersäure hergestellt wurde. Dabei färbte sich die Lösung tief rotbraun und erwärmte sich ziemlich bedeutend. Das Einleiten wurde so lange fortgesetzt, bis sich beim Versetzen der Lösung mit Wasser unter Entwicklung grosser Mengen von Äthylnitrit ein weisser flockiger Körper ausschied. Dauerte das Einleiten zu lange, so wurde eine schmierige, dunkelgefärbte Masse erhalten, aus der kein krystallisierbares Produkt ausgeschieden werden konnte. Wurde jedoch das Einleiten im richtigen Augenblicke unterbrochen, so blieben beim Verdunsten des Alkohols weisse Krystalle zurück, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Es wurden so weisse, glänzende Blättchen erhalten, die bei 88 ° schmolzen, und die leicht löslich waren in Alkohol, schwerer in Wasser, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Die Lösungen des Körpers besitzen eine gelbe Farbe.

Bringt man den Körper in den Exsiccator, oder lässt man ihn längere Zeit an der Luft stehen, so färbt er sich nach und nach gelb; dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man ihn zum Schmelzen bringt.

Er geht dadurch in eine bei 79 ° schmelzende Verbindung über. Dieser Farbenwechsel ist durch Verlust von Wasser bedingt, denn der gelbe Körper färbt sich wieder weiss, wenn er in eine feuchte Atmosphäre gebracht wird und liefert das bei 88 ° schmelzende Produkt.

Der durch Erhitzen auf 100 ° getrocknete gelbe Körper vom Fp. 79 ° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3423 g gaben 0,5263 g CO_2 und 0,1094 g H_2O, entsprechend 41,93 % C und 3,55 % H.

II. 0,2291 g gaben 0,3513 g CO_2 und 0,0778 g H_2O, entsprechend 41,82 % C und 3,77 % H.

III. 0,2006 g lieferten 18,4 ccm N bei 20° und 754 mm, entsprechend 10,36 % N.

IV. 0,1290 g lieferten 11,5 ccm N bei 21° und 749 mm, entsprechend 9,95 % N.

Aus diesen Werten lässt sich die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_8$ berechnen, die auf den Äthylester einer zweifach nitrierten Brenzkatechinessigsäure hindeutet.

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2{}^{OCH_2COOC_2H_5}_{OH}$

C 41,96 %
H 3,49 %
N 9,79 %

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.
C	41,93 %	41,82 %	— —	— —
H	3,55 %	3,77 %	— —	— —
N	— —	— —	10,36 %	9,95 %

Der weisse bei 88° schmelzende Körper wurde lufttrocken analysiert.

0,2527 g gaben 0,3649 g CO_2 und 0,0933 g H_2O, entsprechend 39,38 % C und 4,12 % H.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_8 + H_2O$:	Gefunden:
C 39,47 %	39,38 %
H 3,85 %	4,12 %

Es hat also unter oben angeführten Bedingungen die salpetrige Säure nitrierend gewirkt, was ja nicht allzu selten beobachtet wird; so bildet sich z. B. durch Einleiten von

salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Guajacol das 4. 5 Dinitroguajacol. Die so entstandene Nitrosäure hat dann mit dem vorhandenen Äthylalkohol den

Dinitrobrenzkatechinessigsäureäthylester

gebildet, der in reinem Zustande gelb ist und bei 79 ° schmilzt, während er, wenn er 1 Molekül Wasser enthält, weiss aussieht und den Fp. 88 ° besitzt.

Kocht man diesen Ester mit Kalilauge, so löst er sich nach und nach, und man erhält beim Ansäuern der Lösung gelbe Krystalle, die identisch sind mit der weiter unten beschriebenen wasserhaltigen Dinitrobrenzkatechinessigsäure vom Fp. 122 °.

Leitet man in Eisessig, der Brenzkatechinessigsäure zum Teil gelöst, zum Teil suspendiert enthält, gasförmige salpetrige Säure ein, so färbt sich die Flüssigkeit rotbraun und der nicht gelöste Teil der Brenzkatechinessigsäure geht allmählich in Lösung.

Bei weiterem Einleiten sieht man Stickstoffoxyd entweichen, die Lösung bekommt einen Stich ins Grüne, und es scheiden sich gelbe Krystalle aus, die als die wasserfreie Dinitrobrenzkatechinessigsäure vom Fp. 147 ° bestimmt wurden.

Setzt man das Einleiten der salpetrigen Säure fort, so lösen sich unter starker Gasentwickelung die ausgeschiedenen gelben Krystalle wieder auf, und beim Verdampfen der zuletzt nur noch wenig gefärbten Flüssigkeit blieb ein Körper zurück, der, aus Äther umkrystallisiert, in farblosen Prismen von Fp. 101 ° erhalten wurde. Er erwies sich als stickstofffrei, die Analyse des lufttrockenen Körpers lieferte folgende Werte:

0,2852 g gaben 0,2011 g CO_2 und 0,1262 g H_2O, entsprechend 19,23 % C und 4,92 % H.

0,1991 g gaben 0,1410 g. CO_2 und 0,0937 g H_2O, entsprechend 19,31 % C und 5,22 % H.

Aus diesen Werten kann man die Formel $C_2H_6O_6$ berechnen.

Berechnet für $C_2H_6O_6$:	Gefunden:	
C 19,05 %	19,23 %	19,31 %
H 4,76 %	4,92 %	5,22 %

Der fragliche Körper besass saure Eigenschaften, gab ein in Essigsäure unlösliches Kalksalz und zeigte alle charakteristischen Reaktionen der Oxalsäure, die ja mit 2 Molekülen Wasser krystallisiert, was der oben berechneten Formel $C_2H_6O_6$ [$= C_2H_6O_4 + 2H_2O$] entspricht.

Es ist also die anfangs gebildete Dinitrosäure durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure vollständig zerstört worden und als letztes Oxydationsprodukt die Oxalsäure übrig geblieben.

Beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine Lösung des Brenzkatechinacetanilids in Alkohol tritt bedeutende Erwärmung ein, und es scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, in gelben verfilzten Nädelchen vom Fp. 199° erhalten wurde. Der Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

I. 0,2029 g gaben 0,3744 g CO_2 und 0,0687 g H_2O, entsprechend 50,32 % C und 3,76 % H.

II. 0,1882 g gaben 0,3507 g CO_2 und 0,0632 g H_2O, entsprechend 50,82 % C und 3,73 % H.

III. 0,1744 g lieferten 19,9 ccm N bei 20° und 744 mm, entsprechend 12,94 % N.

IV. 0,1779 g lieferten 20,0 ccm N bei 20° und 751 mm, entsprechend 12,69 % N.

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2{}^{OCH_2CONHC_6H_5}_{OH}$

C 50,45 %
H 3,30 %
N 12,61 %

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	50,32 %	50,82 %	——	——
H	3,76 %	3,73 %	——	——
N	——	——	12,94 %	12,69 %

Das gebildete Dinitrobrenzkatechinacetanilid ist löslich in heissem Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Durch Kochen mit Natronlauge wird es nach und nach gelöst, es wird Anilin abgespalten, und durch Ansäuern mit Schwefelsäure kann man die schon mehrfach erwähnte Dinitrobrenzkatechinessigsäure erhalten, wodurch der Beweis erbracht ist, dass beide Nitrogruppen sich nicht an dem Anilinreste befinden.

Wie also aus Vorstehendem hervorgeht, werden unter den oben erwähnten Bedingungen bei Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf die Brenzkatechinessigsäure zwei Wasserstoffatome der letzteren durch Nitrogruppen ersetzt, und es bildet sich die weiter unten beschriebene Dinitrobrenzkatechinessigsäure, die auch durch die gewöhnliche Nitrierungsmethode aus der Brenzkatechinessigsäure erhalten wird.

Einwirkung von Salpetersäure auf Brenzkatechinessigsäure.

Salpetersäure tritt mit der Brenzkatechinessigsäure sehr leicht in Reaktion. Schon beim Behandeln der letzteren mit verdünnter Salpetersäure zeigt eine allmählich eintretende Gelbfärbung der Lösung, dass eine Einwirkung stattgefunden hat. Bei Anwendung konzentrierter Säure ist dieselbe bedeutend energischer, und bringt man endlich rauchende Salpetersäure mit freier Brenzkatechinessigsäure zusammen, so erfolgt unter starker Wärmeentwickelung und unter Auftreten roter Dämpfe eine äusserst heftige Reaktion.

Es gelang mir, zwei Nitroprodukte der Brenzkatechinessigsäure darzustellen.

Mononitrobrenzkatechinessigsäure

$$C_6H_3NO_2\begin{matrix}OCH_2COOH\\OH\end{matrix}$$

Versetzt man eine Lösung von Brenzkatechinessigsäure in Eisessig mit soviel Salpetersäure, dass auf 1 Mol. $C_8H_8O_4$ 1 Mol. HNO_3 kommt, so färbt sich die Lösung gelbrot. Sie wurde dann etwa 6 Stunden sich selbst überlassen, worauf beim Verjagen des Eisessig eine rötlich gefärbte Krystallmasse zurückblieb. Dieselbe wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ein Teil in Lösung ging. Die von dem rotgelben Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde, abfiltrierte schmutziggelbe Lösung schied beim Erkalten bräunlich gefärbte Nadeln aus. Durch mehrmaliges Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisieren aus Wasser wurden weisse, verfilzte Nädelchen vom Fp. 183° erhalten, die, nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysiert, folgende Zahlen gaben.

0,1084 g lieferten 0,1785 g CO_2 und 0,0365 g H_2O, entsprechend 44,91 % C und 3,74 % H.

0,1176 g lieferten 7,2 ccm N bei 20° und 746 mm, entsprechend 6,86 % N.

Berechnet für $C_8H_7NO_6$:		Gefunden:	
C	45,07 %	44,91 %	——
H	3,29 %	3,74 %	——
N	6,57 %	——	6,86 %

Die Mononitrobrenzkatechinessigsäure ist mit etwas gelber Farbe löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in Äther und unlöslich in Ligroin und Benzol. Mit Natriumcarbonat giebt sie ein orangefarbenes, mit Ammoniak ein gelbes Salz, die beide leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind.

Dinitrobrenzkatechinessigsäure

$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{matrix}OCH_2COOH\\OH\end{matrix}$$

Eine wässrige Lösung von 10 g Brenzkatechinessigsäure wurde mit 10 g konzentrierter Salpetersäure, also mehr als 2 Mol. entsprechend, versetzt. Es trat sofort Gelbfärbung ein und die Lösung schied beim Eindampfen gelbe Krystalle aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden kleine, gelbe Nädelchen vom Fp. 122° erhalten. Erhitzt man dieses Produkt einige Zeit über seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Wasserverlust in einen gleichfalls gelben Körper vom Fp. 147° über, der durch Umkrystallisieren aus Benzol in gelben Kryställchen von demselben Schmelzpunkte erhalten wird.

Es wurde zunächst das wasserfreie Produkt analysiert.

0,2145 g gaben 0,2937 g CO_2 und 0,0494 g H_2O, entsprechend 37,34 % C und 2,56 % H.

0,1953 g lieferten 19,0 ccm N bei 20 ° und 754 mm, entsprechend 11,02 % N.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_8$:		Gefunden:	
C	37,21 %	37,34 %	——
H	2,33 %	2,56 %	——
N	10,85 %	——	11,02 %

Das aus Wasser umkrystallisierte Produkt vom Fp. 122 ° gab folgende Zahlen:

0,3943 g der lufttrockenen Substanz verloren 0,0268 g H_2O, entsprechend 6,80 % H_2O.

0,2063 g gaben 0,2657 g CO_2 und 0,0606 g H_2O, entsprechend 35,13 % C und 3,26 % H.

0,2401 g lieferten 22,2 ccm N bei 20 ° und 750 mm, entsprechend 10,33 % N.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_8 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,52 %	6,80 %
C	34,78 %	35,15 %
H	2,89 %	3,26 %
N	10,15 %	10,33 %

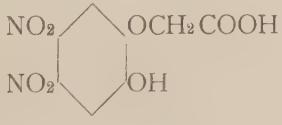
Es wird also durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brenzkatechinessigsäure eine Dinitrosäure erhalten und zwar ist diese identisch mit dem durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Produkte.

Diese Dinitrobrenzkatechinessigsäure krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Wasser und besitzt dann den Fp. 122 °, die wasserfreie Säure schmilzt bei 147 °.

Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure, die, wie oben erwähnt, äusserst stürmisch verläuft, erhält man nur die Dinitrosäure, überhaupt gelang es mir, auch bei Anwendung energischerer Nitrierungsmittel, nicht, ein höher nitriertes Produkt herzustellen.

Was die Konstitution des Körpers anbetrifft, so steht wohl fest, dass die Nitrogruppen zwei Wasserstoffatome des Brenzkatechinkerns ersetzt haben. In welcher Stellung jedoch sie sich zu den Hydroxylgruppen befinden, konnte nicht sicher festgestellt werden, doch lässt die Entstehung der Säure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Brenzkatechinessigsäure darauf schliessen, dass der Eintritt der Nitrogruppen p-ständig zu den Hydroxylgruppen erfolgt ist, wie ja auch durch Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Guajakol das 4. 5 Dinitroguajakol entsteht.

Es dürfte also für die Dinitrosäure in erster Linie die Formel



in Betracht kommen.

Die Dinitrosäure ist eine ziemlich starke Säure, die Lakmus intensiv rötet und Kohlensäure leicht aus ihren Salzen austreibt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther und heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther. In geringem Maasse ist sie mit Wasserdämpfen flüchtig; durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird sie nicht verändert. Erhitzt man sie einige Zeit mit Äthylalkohol, so wird sie in den schon oben be-

schriebenen Äthylester übergeführt, leichter und schon in der Kälte geschieht dies, wenn man in die alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet.

Natriumsalz

$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{matrix}OCH_2COONa\\ONa\end{matrix} + H_2O$$

Es wurde durch Eintragen der Säure in eine heisse Sodalösung dargestellt; beim Eindampfen der Lösung blieben lange, gelbe, verfilzte Nadeln zurück. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit Natronlauge, so erhält man das Salz als kanariengelben Niederschlag. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert und lufttrocken analysiert.

0,1821 g verloren beim Trocknen 0,0108 g entsprechend 5,93 % H_2O,

und gaben 0,0797 g Na_2SO_4, entsprechend 14,20 % Na.

Berechnet für $C_8H_4N_2O_8Na_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,63 %	5,90 %
Na	14,37 %	14,20 %

Das Kaliumsalz ist dem Natriumsalz sehr ähnlich, ebenso das Ammonsalz, beide besitzen eine gelbe Farbe und sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kalksalz

$$C_6H_2(NO_2)_2\begin{matrix}OCH_2COO\\|\\O\text{———}Ca\end{matrix}$$

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit einer solchen von Chlorcalcium, so erhält man einen gelben Nieder-

schlag, der in Wasser fast unlöslich ist. Derselbe wurde nach dem Trocknen bei 120 ° analysiert.

0,1920 g lieferten 0,0863 g $CaSO_4$, entsprechend 13,21 % Ca.

Der Körper $C_8H_4N_2O_8Ca$ enthält 13,51 % Ca.

Das Bariumsalz besitzt eine orangegelbe Farbe, ist im übrigen dem Kalksalze sehr ähnlich.

Mit Bleiacetat giebt die Lösung des Natriumsalzes der Dinitrosäure einen kanariengelben Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist; mit Silbernitrat entsteht anfangs eine gallertartige Masse, die sich bald zu einem hellgelben, ziemlich beständigen Körper zusammenballt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Esters der Dinitrosäure Ammoniak ein, so erhält man einen schön gelb gefärbten Niederschlag, der in Wasser löslich ist. Aus heissem Alkohol krystallisiert der Körper in gelben, verfilzten Nadeln, die bei 220 ° schwarz werden.

0,2262 g lieferten 0,2364 g CO_2 und 0,0885 g H_2O, entsprechend 39,35 % C und 4,35 % H.

0,1861 g lieferten 23,7 ccm N bei 21 ° und 754 mm, entsprechend 14,06 % N.

Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OHNH_3\end{matrix}$		Gefunden:	
C	39,60 %	39,35 %	——
H	4,24 %	4,35 %	——
N	13,86 %	——	14,06 %

Auch bei längerer Einwirkung von alkoholischem Ammon auf den Äthylester der Dinitrosäure wurde derselbe Körper gebildet, der selbst durch Erhitzen mit alkoholischem Ammon auf 180° im Einschlussrohr nicht verändert wurde. War dabei die Temperatur über 200° gesteigert worden, so hatte sich der Rohrinhalt vollständig schwarz gefärbt und es konnte kein krystallisierbarer Körper gewonnen werden.

Wie aus dem Vorstehenden zu ersehen ist, bildet sich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Äthylester der Dinitrosäure nicht das zu erwartende Amid, sondern es addiert sich nur Ammoniak, und es entsteht das Ammonsalz des Brenzkatechinessigsäureäthylesters.

Dies ist insofern von Interesse, als es zeigt, dass der Charakter der Phenolgruppe, an die die Anlagerung des Ammoniaks stattgefunden haben muss, durch den Eintritt der Nitrogruppen wesentlich beeinflusst worden ist. Während, wie früher gezeigt, die Brenzkatechinessigsäure nur einbasische Salze bildet und Ammonsalze ihrer Ester nicht entstehen, liefern die später zu beschreibenden Brombrenzkatechinessigsäuren, in denen Wasserstoffatome des Kerns durch Brom ersetzt sind, zwar noch einbasische Salze, dagegen geben ihre Ester mit alkoholischem Ammon ähnliche Verbindungen, wie die Ester der Dinitrosäure. Die letztere endlich giebt zweibasische Salze, wie oben durch die Analysen des Natrium- und Calciumsalzes bewiesen. Es findet also durch den Eintritt der verschiedenartigen Substituenten eine successive Steigerung der salzbildenden Eigenschaft der Phenolgruppe statt, so dass ihr Säurecharakter durch Eintritt von Brom schon verstärkt wird, während er erst bei Anwesenheit von Nitrogruppen voll zur Geltung kommt.

Einwirkung von Brom auf Brenzkatechinessigsäure.

Bringt man Brom unter irgend welchen Bedingungen mit Brenzkatechinessigsäure zusammen, so zeigt die bald eintretende Entwickelung von Bromwasserstoff an, dass eine Einwirkung stattfindet, und es ist nicht schwer, aus dem Reaktionsprodukt krystallisierende bromhaltige Verbindungen zu isolieren. Dabei ist es leicht, die Reaktion so zu leiten, dass ganz bestimmte Bromderivate entstehen.

Monobrombrenzkatechinessigsäure

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_2COOH\\OH\end{matrix}$$

In eine ätherische Lösung von Brenzkatechinessigsäure wurde nach und nach soviel Brom eingetragen, dass auf 1 Mol. Säure 2 Atome Brom kamen. Es trat starke Entwickelung von Bromwasserstoff ein, und die durch das freie Brom hervorgerufene rote Färbung der Flüssigkeit verschwand allmählich. Nachdem die Lösung einen halben Tag gestanden hatte, wurde der Äther verdunstet, und es blieb eine etwas gelblich gefärbte, schmierige Krystallmasse zurück. Dieselbe wurde auf der Thonplatte abgepresst und aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden so weisse Nadeln vom Fp. 158 ° erhalten, die nachdem sie bei 120 ° getrocknet waren, analysiert wurden.

0,2073 g lieferten 0,2925 g CO_2 und 0,0551 g H_2O, entsprechend 38,48 % C und 2,95 % H.

0,2383 g gaben 0,1830 g AgBr, entsprechend 32,68 % Br.

Der Körper $C_8H_7O_4Br$ enthält:		Gefunden:	
C	38,87 %	38,48 %	——
H	2,83 %	2,95 %	——
Br	32,39 %	——	32,68 %

Die Monobrombrenzkatechinessigsäure ist löslich in Alkohol, Äther und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroin und Petroläther. Durch Kalilauge wird sie auch beim Kochen nicht zerlegt, es bildet sich das lösliche Kaliumsalz, aus dem die unveränderte Säure wieder abgeschieden werden kann. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes, das in Wasser sehr leicht löslich ist, giebt mit Silbernitrat einen weissen krystallischen Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst wird, wobei aber, ebenso wie beim Stehen am Lichte, teilweise Zersetzung eintritt. Beim Versetzen mit Chlorbarium fallen nach einiger Zeit weisse Kryställchen, die sich in heissem Wasser schwer lösen; mit Bleiacetat erhält man einen weissen Niederschlag.

Kocht man die alkoholische Lösung kurze Zeit mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser eine milchige Trübung, die mit Äther ausgezogen werden kann. Beim Verdunsten des Äthers blieben weisse Krystalle zurück, die in verdünntem Alkohol gelöst wurden. Aus diesem schied sich der

Monobrombrenzkatechinessigsäureäthylester

in langen, farblosen Prismen vom Fp. 48 ° aus. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heissem Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit

Eisenchlorid eine schwach hellgrüne Färbung. Durch Verseifen kann man aus ihm wieder die bei 158 ° schmelzende Monobromsäure erhalten.

Dibrombrenzkatechinessigsäureäthylester

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{matrix}$$

10 g Brenzkatechinessigsäure wurden in Chloroform suspendiert und zu der kühl gehaltenen Flüssigkeit allmählich 19 g Brom mittels Tropftrichters zugesetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und es entwickelten sich grosse Mengen von Bromwasserstoff. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wurde so lange erwärmt, bis alles freie Brom verschwunden war. Dann wurde das Chloroform verjagt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schied sich ein weisses Öl aus, welches bald zu einer festen Masse erstarrte, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weisse Täfelchen lieferte. Diese schmolzen bei 89 ° unter Aufschäumen und gingen dabei in einen Körper vom Fp. 69 ° über.

Es wurde zunächst der durch Erhitzen auf 100 ° getrocknete Körper vom Fp. 69 ° analysiert.

0,2465 g gaben 0,3048 g CO_2 und 0,0585 g H_2O, entsprechend 33,72 % C und 2,64 % H.

0,3180 g gaben 0,3384 g AgBr, entsprechend 45,28 % Br.

Berechnet für: $C_6H_2Br_2\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{matrix}$		Gefunden:	
C	33,90 %	33,72 %	——
H	2,82 %	2,64 %	——
Br	45,20 %	——	45,28 %

0,6649 g des lufttrockenen bei 89° schmelzenden Körpers verloren beim Trocknen bei 90° 0,0174 g H_2O, entsprechend 2,61 %.

Der Körper $C_{10}H_{10}Br_2O_4 + {}^1/_2H_2O$ enthält 2,48 % H_2O.

Es war also hier der Äthylester der Dibrombrenzkatechinessigsäure erhalten worden, der aus verdünntem Alkohol mit ½ Mol. Wasser krystallisiert.

Er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heissem Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt seine alkoholische Lösung eine sehr schwache, hellgrüne Färbung.

Kocht man ihn mit Kalilauge, so löst er sich bald darin auf, und es scheidet sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein weisser Körper aus, der durch Umkrystallirieren aus Wasser gereinigt wird. Man erhält so die

Dibrombrenzkatechinessigsäure

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}OCH_2COOH\\OH\end{matrix}$$

in feinen weissen Nadeln vom Fp. 154°. Sie wurde nach dem Trocknen bei 100° analysiert.

0,1930 g gaben 0,2060 g CO_2 und 0,0339 g H_2O, entsprechend 29,11 % C und 1,95 % H.

Berechnet für $C_8H_6O_4Br_2$:	Gefunden:
C 29,45 %	29,11 %
H 1,84 %	1,95 %

Die Dibromsäure ist löslich in Alkohol, Äther und heissem Wasser, wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Sie ist eine starke Säure, treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und

rötet Lakmus. Beim Erwärmen mit Alkohol giebt sie leicht den oben beschriebenen Ester. Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird sie nicht zerlegt, was darauf hinweist, dass die Substitution im Kern und nicht im Essigsäureradikal erfolgt ist. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine blaue Färbung.

Die Alkalisalze der Dibromsäure sind weisse, in Wasser leicht lösliche Körper; ihre Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, ziemlich beständigen Niederschlag, mit Calcium-, Barium- und Bleilösung fallen ebenfalls weisse Körper, von denen das Calciumsalz nicht allzuschwer, das Bariumsalz schon schwerer und das des Bleies kaum löslich ist in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung des Ammonsalzes einen schön dunkelblauen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser schwarz färbt.

Löst man den Äthylester der Dibromsäure in Alkohol und leitet Ammoniak ein, so erhält man einen weissen Niederschlag, der wenig löslich ist in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther, und der bei etwa 200 ° unter Schwarzwerden schmilzt. Auch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammon auf 180 ° im Einschlussrohr wird der Körper nicht verändert, während er sich beim Erhitzen über 200 ° zersetzt.

Lakton der Dibrombrenzkatechinessigsäure.

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}OCH_2\\OCO\end{matrix}$$

Dibromessigsäure wurde längere Zeit auf 180 ° erhitzt und dann die durch Abkühlen erstarrte Masse mit Ligroin ausgekocht. Es ging ein nicht allzu grosser Theil in Lösung; der Rückstand erwies sich als unveränderte Säure. Beim Verdunsten der abfiltrierten Lösung schieden sich kleine Nadeln aus, die

zu kugeligen Aggregaten vereinigt waren und bei 103 ° schmolzen. Nebenbei aber wurden auch, allerdings in sehr geringer Menge, feine, lange, farblose Nadeln erhalten, die bei 77 ° schmolzen, dann wieder erstarrten und bei 102 ° zum zweiten Male flüssig wurden. Leider erhielt ich den Körper nur einmal in etwas grösserer Menge, während ich sonst stets unter scheinbar denselben Bedingungen nur den bei 103 ° schmelzenden Körper bekam.

Eine Verbrennung jenes bei 77 ° schmelzenden Produkts ergab Werte, die ziemlich genau auf Dibromsäure stimmten, doch ist ein Fehler nicht ausgeschlossen.

Das bei 103 ° schmelzende Produkt erhält man auch, wenn man die Dibromsäure der Destillation unter vermindertem Druck unterwirft. Es ging bei 264 ° unter 140 mm Druck eine Flüssigkeit über, die bald erstarrte. Das Auftreten stechender Dämpfe deutete an, dass geringe Zersetzung eingetreten war. Die erstarrte Masse wurde mit Ligroin behandelt, wobei ein kleiner Teil, der sich als Dibromsäure erwies, ungelöst blieb. Aus der Lösung schieden sich beim Verdunsten des Ligroins nur kleine Kryställchen, nicht die oben erwähnten langen Nadeln aus; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther wurde ein weisser Körper erhalten, der bei 106 ° schmolz. Er wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0,1186 g gaben 0,1359 g CO_2 und 0,0203 g H_2O, entsprechend 31,25 % C und 1,90 % H.

0,1974 g lieferten 0,2464 g AgBr, entsprechend 53,12 % Br.

Der Körper $C_6H_2Br_2\begin{matrix}O-CH_2\\ \\ OCO\end{matrix}$

	enthält:	Gefunden:	
C	31,17 %	31,25 %	— —
H	1,30 %	1,90 %	— —
Br	51,95 %	——	53,12 %

Diese Werte stimmen zwar schlecht überein mit den berechneten, doch lassen sie erkennen, dass die Dibromsäure durch das Erhitzen eine Anreicherung an Brom und Kohlenstoff auf Kosten des Wasserstoffs erfahren hat, und es ist wohl die Annahme berechtigt, dass in dem bei 106° schmelzenden Körper das Anhydrid oder Lakton der Dibromsäure vorliegt, da auch die Eigenschaften des Körpers diese Annahme unterstützen. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, während, wie schon oben hervorgehoben, die Säure eine tiefblaue hervorbringt. Kocht man die Substanz längere Zeit mit Wasser, so löst sie sich allmählich und es scheidet sich beim Erkalten die Dibromsäure vom Fp. 154° aus. Durch Kochen mit Alkalien erhält man Salze der Dibromsäure.

Tribrombrenzkatechinessigsäureäthylester

$$C_6HBr_3\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\ OH\end{matrix}$$

Lässt man auf eine Suspension von Brenzkatechinessigsäure in Chloroform Brom im Überschuss einwirken, so werden ohne Schwierigkeit zwei Wasserstoffatome ersetzt, während die weitere Einführung von Brom auch beim Erhitzen nur sehr langsam erfolgt. Durch Anwendung eines Brom-

überträgers kann man die Reaktion bedeutend unterstützen, und man erhält dann leicht die dreifach bromierte Säure.

Zu 10 g Brenzkatechinessigsäure und ½ g Eisenfeile, die in Chloroform suspendiert waren, wurden allmählich 31 g Brom zugetropft und dann das Ganze mehrere Stunden unter Rückflusskühlung im Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde genau so behandelt, wie dies bei Darstellung des Dibromesters beschrieben ist. Es wurden so weisse Blättchen vom Fp. 118° erhalten. Die Krystalle wurden bei 110° getrocknet und dann analysiert.

0,2673 g gaben 0,2678 g CO_2 und 0,0514 g H_2O, entsprechend 27,32 % C und 2,14 % H.

0,2600 g lieferten 0,3447 g AgBr, entsprechend 56,42 % Br.

Der Körper $C_6HBr_3\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{matrix}$

	enthält:	Gefunden:	
C	27,71 %	27,32 %	——
H	2,08 %	2,14 %	——
Br	55,43 %	——	56,42 %

Der Tribromester ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine nur ganz schwach hellgrüne Färbung.

Durch Kochen mit Kalilauge wird der Ester ziemlich langsam gelöst; durch Ansäuern erhält man aus der Lösung einen weissen gelatinösen Niederschlag, der löslich ist in Alkohol, heissem Wasser, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Aus allen heissgesättigten Lösungen schied sich der Körper wieder als gelatinöse Masse ab, die sich schwer absaugen liess und die nach dem Trocknen etwa bei 150° schmolz.

Da die freie Tribromessigsäure nicht krystallisiert zu erhalten war, wurde durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung das Ammonsalz dargestellt. Es entstand ein weisser Niederschlag vom Fp. 205 °, der leicht löslich war in Wasser und heissem Alkohol und unlöslich in Äther. Durch Säuern wird aus der wässrigen Lösung die Tribromessigsäure wieder als Gallerte ausgeschieden. Das aus Wasser umkrystallisierte Salz wurde nach dem Trocknen analysiert.

0,2236 g gaben 0,1864 g CO_2 und 0,0410 g H_2O, entsprechend 22,74 % C und 2,04 % H.

0,3336 g lieferten 10 ccm N bei 15 ° und 760 mm, entsprechend 3,48 % N.

Berechnet für $C_6HBr_3\begin{matrix}OCH_2COOHNH_3\\OH\end{matrix}$ Gefunden:

C	22,75 %	22,74 %	——
H	1,90 %	2,04 %	——
N	3,32 %	——	3,48 %

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Silbernitrat, Bariumchlorid und Bleiacetat weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Leichter als nach der oben angegebenen Methode erhält man die Tribromsäure, wenn man Brenzkatechinessigsäure mit überschüssigem Brom zusammenreibt. Die Reaktion ist ziemlich heftig, doch ist es nicht nötig, dieselbe durch Abkühlen zu mässigen. Nach beendigter Reaktion und Verjagen des überschüssigen Broms resultiert eine etwas gelblich gefärbte Masse, die Tribrombrenzkatechinessigsäure ist.

Wie aus den oben angeführten Zahlen hervorgeht, liegen die Schmelzpunkte der drei bisher beschriebenen Brombrenzkatechinessigsäuren sehr nahe zusammen, so dass es schwer

ist, durch dieselben die Säuren auseinander zu halten, es empfiehlt sich, zu diesem Zwecke die leicht zu erhaltenden Äthylester darzustellen, die durch ihre Schmelzpunkte sicher unterschieden werden können.

Leitet man in die alkoholische Lösung des Esters der Tribromsäure Ammoniakgas ein, oder erhitzt man diesen Äthylester mit alkoholischem Ammon auf 180°, so erhält man in beiden Fällen einen weissen Körper, der schwer löslich ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Er schmilzt bei 217° unter Schwarzwerden und entwickelt mit Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak. Er wurde über Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert.

0,3272 g lieferten 8,3 ccm N bei 12° und 760 mm, entsprechend 3,01 % N.

Berechnet für $C_6HBr_3\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OHNH_3\end{matrix}$	Gefunden:
N 3,11 %	3,01 %

Es hat sich also das Ammonsalz des Esters gebildet, die Säure verhält sich demnach in dieser Hinsicht genau wie die Dinitrosäure.

Erhitzt man dieses Ammonsalz einige Stunden auf 130°, so schmilzt es nach und nach und geht in einen stickstofffreien Körper vom Fp. 118° über. Es spaltet also leicht das Ammoniak wieder ab und verwandelt sich in den Ester zurück, was, wie auch die Bildung einbasischer Salze, anzeigt, dass der Säurecharakter der Phenolgruppe durch den Eintritt der Bromatome lange nicht in dem Masse erhöht wird, als dies durch Nitrogruppen geschieht.

Ebensowenig wie durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester der Tribromsäure, gelang es, das Amid derselben durch Erhitzen des Ammonsalzes der Tribromsäure im Einschlussrohre zu erhalten. Aus dem auf 210° erhitzten Rohre entwichen beim Öffnen grosse Mengen eines stechend riechenden Gases, das beim Einleiten in Silbernitrat einen gelben Niederschlag erzeugte, sich also als Bromwasserstoff erwies, während die Substanz selbst vollständig verkohlt erschien. Das Ammonsalz hatte sich also unter Bromwasserstoffabspaltung vollständig zersetzt.

Tetrabrombrenzkatechinessigsäureäthylester

$$C_6Br_4\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{matrix}$$

In einem Druckkolben wurde zunächst durch Behandeln von freier Brenzkatechinessigsäure mit Brom die Tribromsäure hergestellt. Als die Bromwasserstoffentwickelung nachgelassen hatte, wurde mehr Brom, als zur Bildung der Tetrabromsäure nötig war, zugebracht, der Kolben verschlossen und dann 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Öffnen entwich viel Bromwasserstoff, und es wurde durch Verjagen des nicht verbrauchten Broms ein schwach gelblich gefärbter Rückstand erhalten, der in heissem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein weisser Körper aus, der aus 95 % Alkohol umkrystallisiert wurde.

Es ergaben sich feine, weisse Nädelchen vom Fp. 153°. Der bei 110° getrocknete Körper gab bei der Analyse folgende Werte:

0,2744 g Substanz gaben 0,2395 g CO_2 und 0,0479 g H_2O, entsprechend 23,80 % C und 1,94 % H.

Berechnet für $C_6Br_4\begin{matrix}OCH_2COOC_2H_5\\OH\end{matrix}$	Gefunden:
C 23,44 %	23,80 %
H 1,56 %	1,94 %

Der Äthylester der Tetrabromsäure ist löslich in heissem Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid kaum eine Färbung. Die

Tetrabrombrenzkatechinessigsäure

$$C_6Br_4\begin{matrix}OCH_2COOH\\OH\end{matrix}$$

kann aus dem Ester leicht dargestellt werden. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, heissem Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Ligroin. Aus ihren Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten, wie die Tribromsäure in gelatinöser Form aus. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurde ein weisses Pulver erhalten, das bei 231 ° unter Schwarzwerden schmilzt.

0,2225 g gaben 0,3455 g AgBr, entsprechend 66,08 % Br.

Berechnet für $C_8H_4O_4Br_4$:	Gefunden:
Br 66,12 %	66,08 %

Die Tetrabromsäure treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus, durch kochende Kalilauge wird sie nicht zersetzt. Sie besitzt grosse Neigung zur Esterbildung, die schon bei kurzem Erwärmen mit Alkohol eintritt. Mit Eisenchlorid giebt ihre alkoholische Lösung eine violette Farbe. Ihre Salze sind, wie die der anderen Bromsäuren, einbasisch.

Natronsalz

$$C_6Br_4\begin{matrix}OCH_2COONa\\OH\end{matrix}$$

Es wurde erhalten durch Eintragen der Säure in eine heisse Sodalösung. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer breiigen Masse, die einige Male aus Wasser umkrystallisiert wurde. Das in langen verfilzten Nadeln krystallisierende Salz wurde nach dem Trocknen analysiert.

0,4406 g lieferten 0,0551 g Na_2SO_4, entsprechend 4,06 % Na.

Berechnet für $C_8H_3O_4Br_4Na$:	Gefunden:
Na 4,55 %	4,06 %

Die Tetrabrombrenzkatechinessigsäure kann auch durch Einwirkung von Monochloressigester auf Tetrabrombrenzkatechin erhalten werden.

Es wurden 1,08 g Natrium in etwa 300 ccm Alkohol gelöst und dazu 20 g Tetrabrombrenzkatechin und 5,8 g Monochloressigester gebracht. Darauf wurde die Lösung am Rückflusskühler gekocht, wobei sich Kochsalz abschied. Es wurde so lange im Sieden erhalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, was nach etwa 4 Stunden der Fall war. Die Lösung hatte sich stark dunkel gefärbt und schied beim Versetzen mit Wasser ein dunkles Öl ab, das mit der Zeit Krystalle ausschied, die durch eine braune Schmiere verunreinigt waren. Dieselben wurden auf der Thonplatte abgepresst und gaben nach vielmaligem Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisieren aus Alkohol weisse Nädelchen vom Fp. 153°, die sich mit dem oben erwähnten, durch Einwirkung von Brom auf Brenzkatechinessigsäure erhaltenen Tetrabromester identifizieren liessen. Die Ausbeute war eine sehr wenig befriedigende, es bildeten sich, wie schon erwähnt,

viel schmierige Nebenprodukte, so dass durch die umständliche Reinigung noch grosse Verluste an Material entstanden.

Es wurde deshalb die Reaktion unter Ausschluss von Alkohol durchgeführt, indem in eine kochende Lösung von Monochloressigsäure in Wasser, die Tetrabrombrenzkatechin enthielt, allmählich eine berechnete Menge Natronlauge eingetropft wurde.

Darauf ward das Ganze so lange im Sieden erhalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Aber auch hier trat starke Schmierenbildung ein, und die Ausbeute an Tetrabrombrenzkatechinessigsäure war kaum besser, als bei dem oben angeführten Versuche.

Jedenfalls aber ist festgestellt, dass aus Tetrabrombrenzkatechin und Monochloressigsäure dieselbe Tetrabrombrenzkatechinessigsäure entsteht, die man durch Einwirkung von Brom auf Brenzkatechinessigsäure erhält. Daraus geht hervor, dass alle vier Bromatome am Benzolkern sich befinden, was ja auch schon durch die Beständigkeit der Säure gegen kochende Alkalien angedeutet wurde. Da nun die drei anderen oben angeführten Brombrenzkatechinessigsäuren durch Bromaufnahme in dieselbe Tetrabromsäure übergehen können, so können auch in ihnen nur Wasserstoffatome des Benzolkerns und nicht solche des Essigsäureradikals durch Brom ersetzt sein, denn eine Wanderung von Bromatomen aus dem Essigsäureradikal nach dem Benzolkern ist wohl kaum anzunehmen.

Bei der Untersuchung hat sich folgendes ergeben:

Die Brenzkatechinessigsäure ist eine wohlcharakterisierte, ziemlich starke Säure. In manchen Beziehungen ist sie der von Fritzsche untersuchten Oxyphenylessigsäure ähnlich, indem z. B. es bei beiden nicht mehr möglich ist, die Wasserstoff-

atome des Essigsäureradikales durch Brom zu ersetzen. Andererseits bedingt die Anwesenheit der orthoständigen Hydroxylgruppe manche Verschiedenheiten von jener. Sie bewirkt einesteils, dass leicht durch Abspaltung von Wasser, Salzsäure oder anderer Verbindungen Laktonbildung eintritt, die allerdings, wie es scheint, durch Eintritt von Substituenten in den Kern erschwert wird, andernteils erhöht sie ganz bedeutend die Substitutionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome und die Beständigkeit der Substitutionsprodukte. Denn während Fritzsche von der Oxyphenylessigsäure nur das Monobromderivat darstellen konnte, durch Einwirkung von Salpetersäure ein Nitroprodukt überhaupt nicht erhielt, kann man leicht zwei Nitrogruppen in die Brenzkatechinessigsäure einführen, und fast ebenso leicht lassen sich alle vier Wasserstoffatome durch Brom ersetzen.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im organisch-chemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Dresden.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. *E. v. Meyer* für die freundliche Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.